

Éléments de VALIDATION DE LA MESURE sur site avec un PID



O. ATTEIA⁽¹⁾, B. SCHRAAUWERS, M. MONTBRUN, M. DRAGA,
Fondation Innovasol, Université de Bordeaux

Objectif

Les détecteurs à photo-ionisation (PID) sont très utilisés pour réaliser des cartographies des composés organiques volatiles (COV) sur les sols des sites industriels mais paradoxalement il existe peu d'études concernant l'utilisation de ces capteurs pour l'analyse des gaz du sol.

Il s'agit de mettre en place un protocole d'utilisation d'un détecteur de gaz de type PID sur le terrain qui doit rester rapide, mais donner des résultats les plus fiables possibles.

Le protocole proposé se base sur des échantillons de sols de nature variée dopés artificiellement en polluants, la mesure au PID se faisant sur le gaz à l'équilibre avec le solide. Cette étude a permis de tester la mesure sur du solide, mais aussi de valider le protocole de réalisation (conditionnement de l'échantillon, réalisation des mélanges), ainsi que de tester l'influence de paramètres comme la température et l'humidité du sol. Une comparaison des mesures obtenues avec le PID avec des analyses réalisées en chromatographie en phase gazeuse a été effectuée.

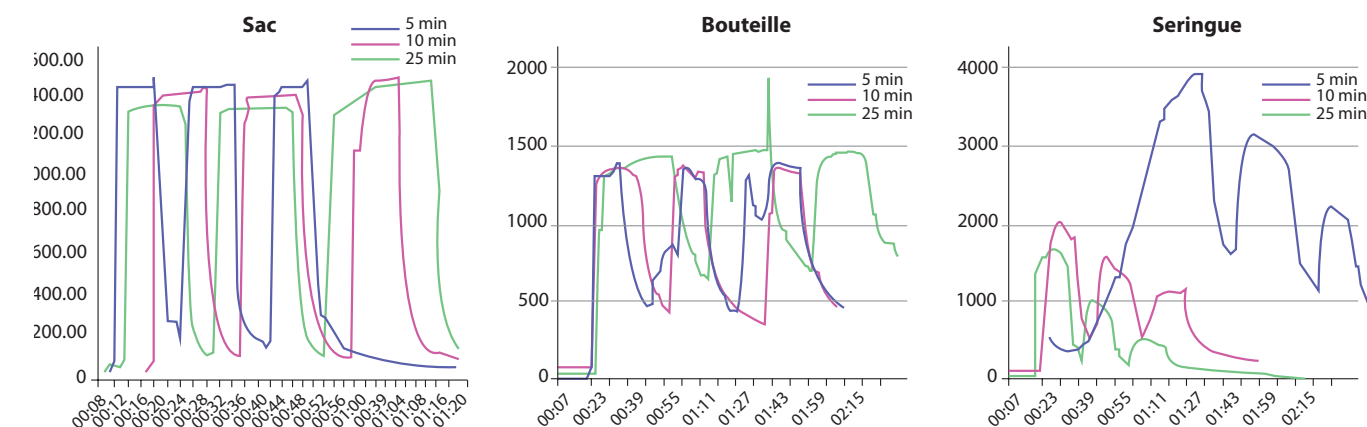
Substances détectables	Substances non détectables
Benzène	Oxygène
Toluène	Azote
Chlorure de vinyle	Dioxyde de carbone
Hexane	Anhydride sulfureux
Ammoniac	Monoxyde de carbone
Isobutylène	Méthane
Carburéacteur A	Fluorure d'hydrogène
Styrène	Chlorure d'hydrogène
Alcool allylique	Fluor
Mercaptans	Hexafluorure de soufre
Trichloroéthylène	Ozone
Perchloroéthylène	
Oxyde de propylène	
Hydrogène phosphoré	

Le PID

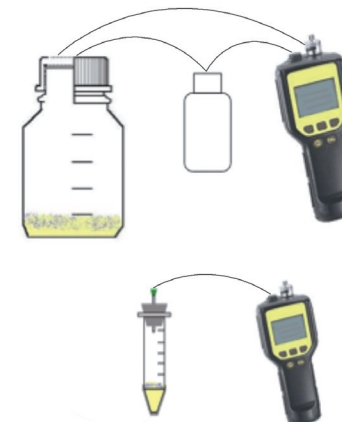
Le PID utilise l'ionisation comme base de détection. Il est composé d'une lampe à ultraviolets qui émet des photons qui sont absorbés par le composé dans une chambre d'ionisation. Les ions produits au cours de ce processus sont recueillis par des électrodes. Le courant généré fournit une mesure de la concentration du/des COV mais ne permet pas d'identifier le type de composé mesuré. La capa-

acité d'une substance à être ionisée est mesurée par son énergie d'ionisation, exprimée en électronvolts (eV). Cette échelle de mesure va généralement de 7 à environ 16. Il existe aujourd'hui 3 puissances de lampes disponibles 9,8 ; 10,6 ; 11,7 eV. Une lampe de puissance X peut ioniser tous les composés d'énergie d'ionisation inférieure à cette puissance. En général les composés contenant une chaîne de 6 à 10 atomes de carbone peuvent être détectés avec un PID.

Figure 1 : Comparatif de teneurs mesurées en PID par trois techniques de prélèvement



Méthode d'échantillonnage



La méthode classique de terrain consiste à prélever de la terre souillée dans un sac en plastique souple et à mesurer la composition de l'air de ce sac suite à un malaxage de la terre dans celui-ci. Cette méthode paraissant un peu "approximative", nous avons décidé de la comparer à d'autres techniques. Deux autres méthodes d'échantillonnage ont été testées : la bouteille et la seringue.

L'utilisation d'une bouteille contenant le sol pollué avait pour objectif de garantir l'étanchéité du système. Cette bouteille est connectée à un circuit dans lequel est inséré le PID. La méthode avec la seringue avait pour objectif d'être plus simple et applicable que la méthode bouteille sur le terrain. Il s'agit simplement d'insérer du sol contaminé dans une seringue sans piston qui est connectée directement au PID.

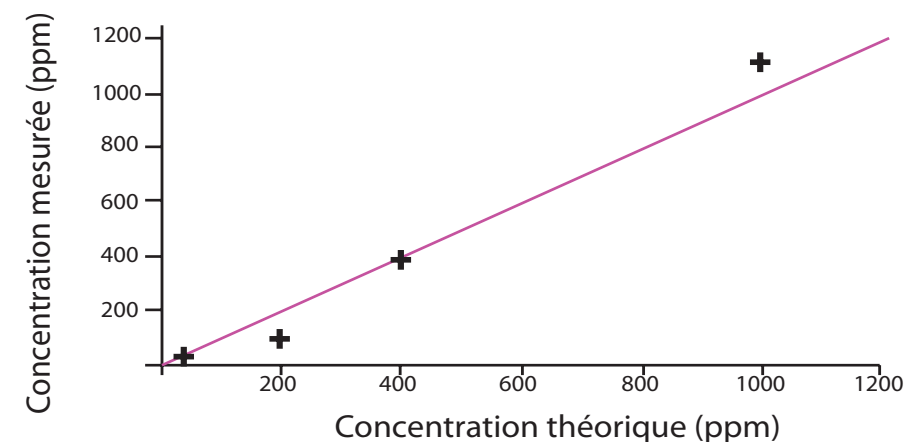
La comparaison a porté sur la rapidité des mesures et sur la reproductibilité de celles-ci. Les résultats sont sans appel. La seule technique qui permette d'obtenir des résultats rapides et reproductibles est la technique du sac. En ce qui concerne l'utilisation de la bouteille, le circuit joue le rôle d'absorbeur de gaz, la mesure est donc très longue à obtenir. Par la suite ce circuit peut aussi relarguer des gaz et donc contaminer les échantillons suivants. Même en changeant les tuyaux, nous n'avons pas réussi à obtenir des résultats reproductibles (figure 1). En ce qui concerne la seringue, les teneurs ne sont pas constantes durant la mesure. Ceci semble dû au fait que l'air qui passe à travers la seringue ne s'équilibre pas instantanément et de plus la pompe du PID a du mal à aspirer à travers la seringue, conduisant à une pression certainement variable et donc à une

concentration mesurée variable. La reproductibilité obtenue sur la méthode au sac permet aussi de confirmer que la méthode de préparation des échantillons est fiable. Par ailleurs, ces graphes démontrent que le temps d'équilibrage avant la mesure est de l'ordre de une à deux minutes.

Linéarité et limite de détection

La seconde étape a consisté à tester la linéarité de la méthode. Pour cela nous avons préparé des échantillons de sols contaminés par des doses croissantes de polluant (ici de l'essence). Sur ces échantillons, la linéarité n'est pas excellente. Ceci pouvant être dû à la préparation des échantillons, nous avons testé des sacs dans lesquels l'essence était additionnée directement dans le sac. Dans ce cas, la figure 2 montre que la réponse du PID est approximativement linéaire.

Figure 2 : Courbe de linéarité des teneurs mesurées en PID dans des sacs contenant des aliquotes croissantes d'essence.



→ Afin d'affiner la courbe, il faudrait améliorer la technique de réalisation des étalons qui est soumise à une erreur non négligeable en présence de substances volatiles. Cependant, ces résultats nous semblent satisfaisants pour des mesures de terrain.

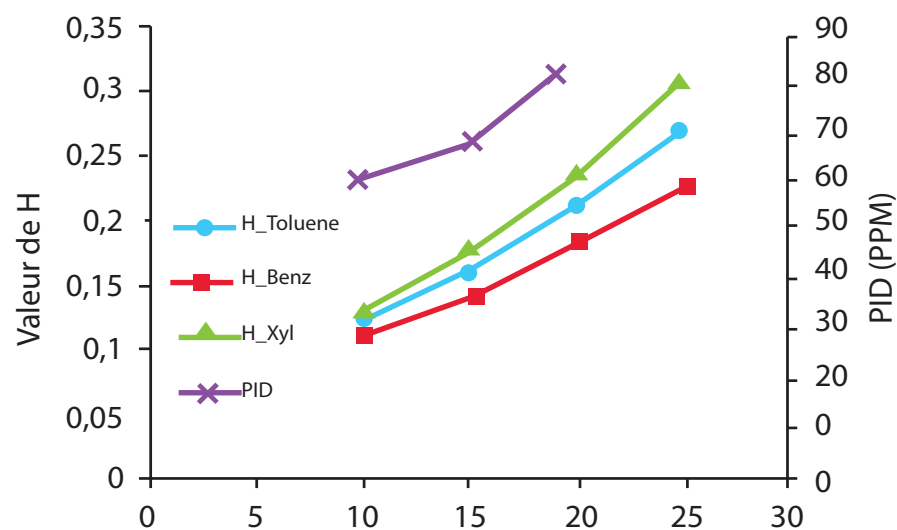
L'appareil étudié permet de mesurer des concentrations inférieures au ppm, aussi nous avons essayé de tester la limite de détection. Pour cela nous avons utilisé de l'eau contaminée à l'essence dans une coupelle afin d'obtenir des teneurs faibles. Le tableau 2 montre des résultats assez disparates. Il apparaît que selon les sacs, les valeurs peuvent être inférieures au ppm ou rester proches du ppm. Il semble donc que le sac relargue une quantité notable de polluant. Par ailleurs nous avons noté que la valeur dans l'air « non contaminé » pouvait varier entre 0 et 1 ppm. Il ne semble donc pas pertinent de vouloir mesurer des teneurs inférieures au ppm.

Effet de la température

La mesure sur le terrain étant fortement dépendante de la température, nous avons testé l'effet de ce paramètre sur la mesure. La figure 3 indique clairement un effet de la température. Cependant l'équilibre entre un sol humide pollué et le ciel gazeux est régi par la constante de Henry et celle-ci varie avec la température. Elle est différente pour chaque gaz, ainsi que sa variation avec la température. L'EPA américaine fournit un outil qui permet de calculer l'effet de la température sur la volatilisation des gaz. Les chiffres fournis par cet outil sont reportés sur la figure 3. Il apparaît que l'effet de la température sur la constante de Henry est du même ordre de grandeur que la variation de mesure observée. Une validation très précise, nécessitant de tenir compte des proportions des différents composés dans le mélange utilisé, est hors de propos pour cet article et n'a pas de sens sur le terrain.

Protocoles	Moyenne (ppm)	Ecartype
Sac + sable	0,91	0,09
Sac 1 seul	1,47	0,08
Sac 2 seul	1,62	0,12
Sac 3 seul	0,58	0,04
Sac 4 - 10 min attente	0,33	0,02
Sac 4 - 5 min attente	0,29	0,03
Sac 4 seul - mesure instantanée	0,25	0,06
Sac 5 - 2e balayage N ₂	-0,04	0,05
Sac 5 avec balayage N ₂	0,05	0,04
Sac 6 avec balayage N ₂	0,6	0,33

Figure 3 : Effet de la température sur la mesure PID dans des sacs de sols contaminés artificiellement, comparée aux variations des constantes de Henry des composés les plus volatils



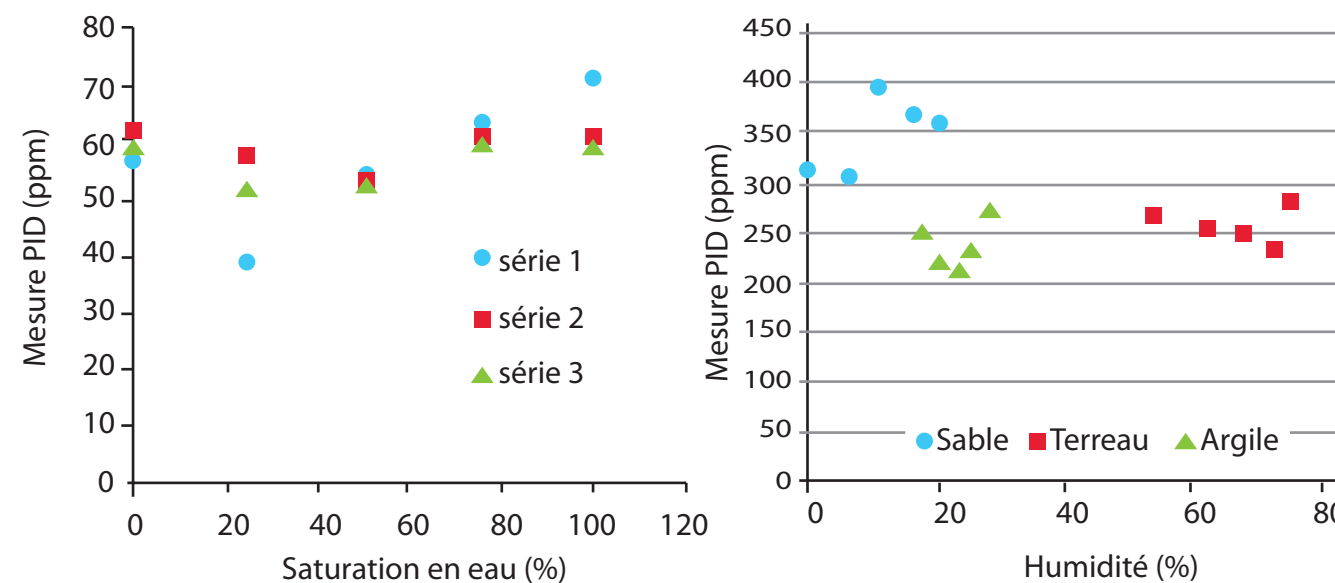
Si la mesure elle-même ne semble donc pas être sensible à la température, il convient cependant de tenir compte de l'effet "constante de Henry" pour comparer des résultats obtenus en hiver et en été.

Effet de l'humidité

Certains auteurs reportent un effet de l'humidité du sol sur la mesure au PID. Nous avons testé cet effet sur plusieurs types de sol et avec plusieurs méthodes de réalisation de sols

contaminés à une humidité donnée. En effet, il est difficile de réaliser un sol contaminé ayant une humidité et une teneur en polluant définies. Les méthodes de préparation consistaient à additionner le polluant sur le sol sec et humidifier ensuite, à réaliser l'opération inverse, ou à réaliser la pollution sur une aliquote de sol mélangée ensuite au volume final ayant une humidité donnée. Selon la méthode de préparation les résultats sont assez différents. Nous ne présentons ici que la méthode avec addition de

Figure 4 : Effet de l'humidité sur la mesure PID dans des sacs de sols contaminés artificiellement. Gauche : comparatif de trois séries sur le même sol (terreau) en présence de fioul. Droite : comparaison de la même dose de white spirit sur trois sols différents à des humidités différentes



polluant sur un sol humidifié au préalable qui est la seule à donner des résultats cohérents. Les résultats décrits en figure 4 montrent que des sols ayant des humidités différentes conduisent à des teneurs très similaires. L'effet de l'humidité paraît donc secondaire sur la mesure. Notons de plus que les mesures effectuées sur des sols très différents (sable, argile, terreau) sont assez proches. Sur du court terme il ne semble donc pas y avoir d'effet très net de la sorption sur la mesure.

Certains auteurs ont montré un effet de la teneur en eau du sol, sur le terrain. Cet effet pourrait provenir non pas de la mesure mais plutôt du fait que la pluie précédent la mesure à conduit à un lessivage de la pollution accessible à la volatilisation.

Comparaison à des mesures en CPG

Curieusement cette étape a été l'une des plus difficiles à réaliser car il est très dur, au laboratoire, d'obtenir exactement la même concentration dans un sac et dans un flacon headspace passant au GC, pour des raisons de mélange de gaz. La méthode qui

semble la plus adaptée consiste à prendre dans le sac contenant le gaz enrichi, à prélever une faible quantité à la seringue qui est injectée dans un flacon headspace et de calculer ensuite le facteur de dilution dans ce flacon.

A l'aide de cette méthode, nous avons pu comparer de façon semi-quantitative les mesures au PID et celles effectuées en chromatographie. Cette comparaison est semi-quantitative car le PID donne une somme de composés qui ont chacun un facteur de correction différent alors que la CPG détaille tous les pics.

Conclusions et recommandations

A partir des analyses que nous avons faites, il semble que le PID utilisé avec un prélèvement sur sac en plastique soit un instrument assez fiable, tout au moins le modèle testé (la marque peut être communiquée sur demande). Nous n'avons cependant pas comparé différents modèles, qui pourraient montrer des valeurs différentes pour un même sac comme cela a été montré par d'autres auteurs. Il convient cependant de conserver à

l'esprit que les valeurs mesurées restent relatives, peuvent être utilisées pour localiser des pollutions, mais pas pour déterminer précisément des concentrations dans l'air du sol.

D'après les mesures que nous avons effectuées quelques recommandations peuvent être données pour une utilisation optimale du PID (hormis les conseils d'utilisation fournis par le fabricant) :

- noter la température de l'air le jour de la mesure pour corriger s'il s'agit de comparaisons temporelles
- normalement la mesure doit se stabiliser au bout d'une à deux minutes, si ce n'est pas le cas, vérifier le PID
- la mesure ne doit pas être comparée à des teneurs dans le sol, car il faut tenir compte du potentiel de volatilisation
- les mesures en dessous de 1 ppm ne sont pas significatives sur le terrain
- attendre une redescende complète des valeurs du PID entre deux mesures
- en cas de tests comparatifs avec de l'air prélevé dans un flacon headspace il se peut que ce dernier ne soit pas vraiment à l'équilibre. ●

Note :

⁽¹⁾ Auteur correspondant